Geschwefelte Abkömmlinge des Benzylidenacetophenons.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der
Philosophischen Doktorwürde
vorgelegt der
Hohen philosophischen Fakultät
der Albert-Ludwigs-Universität
zu Freiburg im Breisgau

von

Walther Lambrecht
aus Nürnberg

ACAD LIBRARY FREIB.

Freiburg im Breisgau
Hof- und Universitätsbuchdruckerei C. A. Wagner
1909

Prodekan:
Prof. Dr. Osann.

Referent:
Prof. Dr. Gattermann.

Meinem lieben Bruder

Dr. Wilhelm Lambrecht!

Digitized by the Internet Archive
in 2026

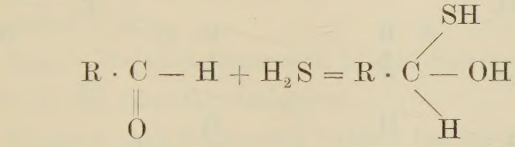
https://archive.org/details/IA41543127_0074

Geschwefelte Abkömmlinge des Benzylidenacetophenons.

Einleitung.

Über die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Aldehyde, Ketone und Diketone wurden bereits eingehende Untersuchungen angestellt.

Baumann und Fromm[1] zeigten, daß aliphatische und aromatische Aldehyde beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in deren alkoholische Lösungen diesen glatt addieren.



Dabei treten unter Umständen mehrere Moleküle unter Wasserabspaltung zu polymeren Verbindungen zusammen.

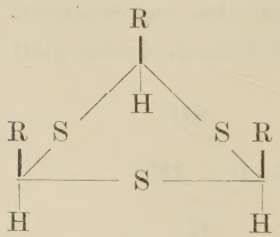
Die gleichen Forscher[2] haben ferner gezeigt, daß bei Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf einen aliphatischen oder aromatischen Aldehyd bei Gegenwart von trockenem Salzsäuregas als Kondensationsmittel sich Trithioaldehyde bilden. Und zwar entstehen

[1] Ber. 23, 62 [1890].
[2] Ber. 23, 60 [1890].

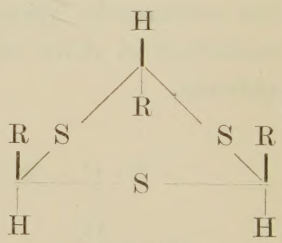
immer zwei Trithioaldehyde, die isomer sind. Eine Ausnahme macht der Trithioformaldehyd, der nur in einer Form auftritt. Letzteres läßt sich dadurch erklären, daß bei dem Trithioformaldehyd die nicht an Schwefel gebundenen Kohlenstoffvalenzen gleiche Substituenten besitzen, während die höheren Thrithioaldehyde zwei verschiedene Substituenten haben.

In letzterem Falle liegt die Möglichkeit vor, daß die drei gleichen Substituenten auf derselben Seite der Symmetrieebene sich befinden, oder daß nur zwei gleiche Substituenten auf der einen Seite der Ebene sich befinden, der dritte aber auf der andern liegt.

Im ersten Falle hat man die cis-Form, im zweiten die cis-trans-Form vor sich[1].



cis-Form



cis-trans-Form

Bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf aromatische und aliphatische Ketone haben Baumann und Fromm[2] die Erfahrung gemacht, daß kein Schwefelwasserstoff addiert wird. Dagegen erhielten Baumann und Fromm[2] bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf ein Gemisch von gleichen Teilen Aceton und Salzsäure Trithioaceton und zwar ein einziges und nicht

[1] Ber. 24, 1491, 1499 [1891].
[2] Ber. 22, 1037, 2592 [1889].

zwei Isomere, wie man auch erwarten konnte, da die beiden Substituenten der Carbonylgruppe untereinander gleich sind.

Baumann und Fromm[1] haben nun auch Acetophenon auf sein Verhalten gegen Schwefelwasserstoff bei Gegenwart von Salzsäure untersucht. Da das Acetophenon ein Keton mit zwei verschiedenen Substituenten an der Carbonylgruppe ist, so konnte man das Auftreten stereomerer trimolekularer Thioketone erwarten. Tatsächlich ist indessen nur ein einziges Trithioacetophenon erhalten worden.

Die Erklärung für das Fehlschlagen der Versuche, ein isomeres Trithioacetophenon zu erhalten, dürfte wohl darin zu finden sein, daß bei den Ketonen die Einwirkung des Schwefelwasserstoffes viel geringer ist als bei den Aldehyden und nur bei Gegenwart von gasförmiger Salzsäure vor sich geht, wobei letztere stark umlagernd wirkt.

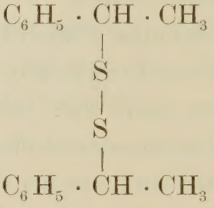
Eine vielleicht entstehende labile Form würde sich sofort in die stabile umlagern.

Fromm und Baumann[1] haben bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Acetophenon in salzsaurer Lösung außer dem Trithioacetophenon einen Körper von der Zusammensetzung $C_{24}H_{22}S_2$ bekommen. Man vermutete nun, daß in der ersten Phase der Reaktion die bisher nicht gefundene stereoisomere Form des Trithioacetophenons zu stande kommt, die aber sofort unter Verlust eines Moleküls Schwefelwasserstoff in die Verbindung $C_{24}H_{22}S_2$, das Anhydrotriacetophenondisulfid, übergeht.

[1] Ber. 28, 895 [1895].

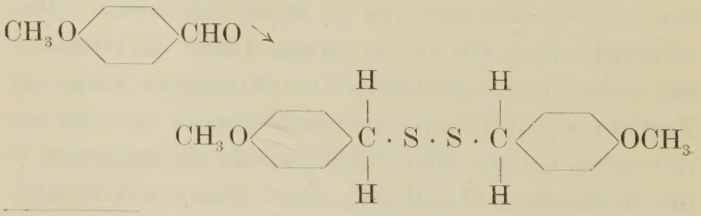
Da die Versuche, das zweite stereoisomere Trithioacetophenon durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff in salzsaurer Lösung zu erhalten, vergeblich waren, zog man in Erwägung, ob nicht in ammoniakalischer Lösung das gewünschte Resultat zu erzielen wäre.

Baumann und Fromm[1] konnten feststellen, daß bei Einwirkung von Schwefelwasserstoff bei Gegenwart von Ammoniak auf Acetophenon bei gewöhnlicher Temperatur im Gegensatz zu Angaben Englers[2] das Disulfid



entsteht. Den Nachweis dafür erbrachten sie dadurch, daß sie das Disulfid zu dem entsprechenden Merkaptan, dem α-Phenyläthylmerkaptan reduzierten.

Auch auf Aldehyde wirkt Schwefelammonium unter Bildung von Disulfiden ein, wie Fromm und Baumann[3] beim Anisaldehyd gezeigt haben, der bei dieser Reaktion in Anisyldisulfid übergeht:



[1] Ber. 28, 907 [1895].
[2] Ber. 11, 922 [1878].
[3] Ber. 24, 1455 [1891].

Gewisse Einwände, welche von Manchot, Zahn und Krische[1] gegen die eben erwähnten Arbeiten von Baumann und Fromm erhoben worden sind, sind von Fromm und Höller[2] wieder entkräftet worden.

Fromm und Ziersch[3] haben sich mit der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf 1 · 3 · Diketone beschäftigt.

Die 1 · 3 · Diketone addieren Schwefelwasserstoff ebensowenig wie die Monoketone, dagegen werden die 1 · 3 · Diketone, Acetylaceton, Methylacetylaceton und Dimethylacetylaceton ebenso wie die Monoketone durch Schwefelwasserstoff bei Gegenwart von gasförmiger Salzsäure glatt in Thioderivate übergeführt.

Während aber bei der Schwefelung der Monoketone stets tripolymere Verbindungen entstehen, bilden sich aus den 1 · 3 · Diketonen unter denselben Bedingungen nur dipolymere Verbindungen.

Die Reaktion verläuft also in den einfachen Fällen, nämlich beim Acetylaceton und beim Dimethylacetylaceton, nach folgenden Gleichungen:

I. $$2\,H_3C \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3 + 4\,H_2S = 4\,H_2O + (H_3C \cdot CS \cdot CH_2 \cdot CS \cdot CH_3)_2$$

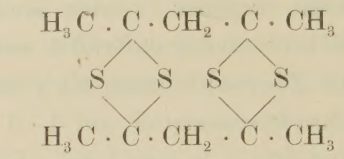
II. $$2\,H_3C \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot CH_3 + 4\,H_2S = 4\,H_2O + [H_3C \cdot CS \cdot C(CH_3)_2 \cdot CS \cdot CH_3]_2.$$

Fromm und Ziersch[3] nennen den Körper, der aus Acetylaceton erhalten worden ist, Duploacetylacetontetrasulfid, analog den Körper aus Di-

[1] Ann. 337, 170 [1904].
[2] Ber. 40, 2980 [1907].
[3] Ber. 39, 3599 [1906].

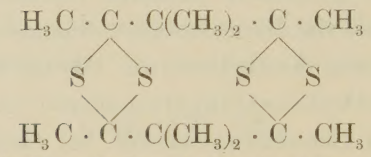
methylacetylaceton Duplodimethylacetylacetontetrasulfid und erteilen denselben folgende Formeln:

I.



Duploacetylacetontetrasulfid.

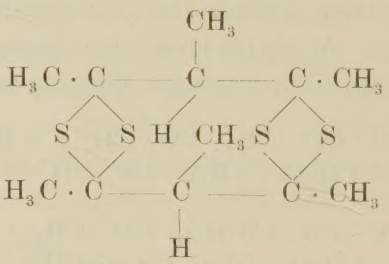
II.



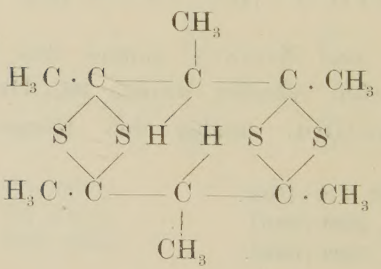
Duplodimethylacetylacetontetrasulfid.

Beim Methylacetylaceton konnte man, wenn die Reaktion ebenso verlaufen sein würde, wie bei den zwei oben genannten Diketonen, das Auftreten Stereoisomerer im Sinne der folgenden Formeln erwarten:

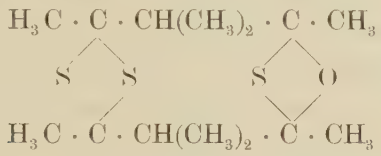
I.



II.



Es entstehen tatsächlich bei Einwirkung von Schwefelwasserstoff und Salzsäure auf Methylacetylaceton zwei Körper. Jedoch sind sie nicht stereoisomer, denn sie haben nicht die gleiche Zusammensetzung. Auch entsprechen sie nicht der Summenformel eines Duplomethylacetylacetontetrasulfids, sondern der eine entspricht der Zusammensetzung $C_{12}H_{10}S_3O$ eines Duplomethylacethylacetonoxytrisulfids und dürfte vielleicht die Formel:



besitzen. Dieser Körper wurde in schlechter Ausbeute und nicht ganz rein erhalten.

Der in größerer Menge erhaltene Körper entspricht der Zusammensetzung $C_{12}H_{18}S_3$ eines Duplomethylacethylacetontrisulfids. Ohne Zweifel hat man es hier mit einer Reaktion zu tun analog jener, welche beim Aceton zum Tetrathiopenton und beim Acetophenon zum Anhydrotriacetophenondisulfid[1] führte und darf demnach diesen Vorgang wohl analog den früher beobachteten formulieren:

$$(CH_3 \cdot CS \cdot CH(CH_3) \cdot CS \cdot CH_3)_2 = C_{12}H_{18}S_3 + H_2S.$$

Nach diesen Untersuchungen prüften Fromm und Höller[2] die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf ein ungesättigtes Keton, auf das Benzylidenaceton. Bei Gegenwart von Salzsäure wurde kein Resultat er-

[1] Ber. 28, 904 [1895].
[2] Ber. 40, 2982 [1907].

zielt, da nur eine schmierige, nicht kristallisierbare Masse ausfiel. Dagegen erhielt man bei Gegenwart von Ammoniak einen neuen kristallisierten Körper.

Man konnte nach den bisherigen Erfahrungen annehmen, daß man ein Disulfid vor sich habe:

$$(C_6H_5)\cdot CH:CH\cdot CO\cdot (CH_3) \rightarrow$$
$$(C_6H_5)CH:CH(CH_3)CHS\cdot S\cdot CH(CH_3)\cdot CH:CH\cdot (C_6H_5).$$

Ein ungesättigtes Disulfid dieser Formel sollte Brom addieren, was sich auch feststellen ließ. Jedoch mußte man auch zeigen, daß man durch Reduktion zu einem ungesättigten Merkaptan komme. Dies ist jedoch nicht gelungen. Doch der Verlauf dieser Reaktionsversuche zeigte klar, daß man es sicher nicht mit einem Disulfid $C_{20}H_{22}S_2$ zu tun habe, sondern mit einer Verbindung $C_{20}H_{20}S_2$, welche Fromm und Höller Duplobenzylidenthioaceton benannten. Es zeigte sich nämlich, daß wenn man den in Eisessig gelösten Körper mit und ohne Zinkstaub zwei Stunden lang kochte, jedesmal dieselben Produkte erhalten wurden, woraus man schließen durfte, daß keine Reduktion vor sich gegangen ist.

Fromm und Höller stellen folgende zwei Formeln auf:

I.
$$\begin{array}{l} C_6H_5\cdot CH\cdot CH:C\cdot CH_3 \\ \qquad\quad | \qquad\quad | \\ \qquad\quad S \qquad\quad S \\ \qquad\quad | \qquad\quad | \\ C_6H_5\cdot C\ :\ CH\cdot CH\cdot CH_3 \end{array}$$

II.
$$\begin{array}{l} C_6H_5\cdot CH:CH\cdot C\cdot CH_3 \\ \qquad\qquad\quad \diagdown\ \diagup \\ \qquad\qquad\quad S\quad S \\ \qquad\qquad\quad \diagup\ \diagdown \\ C_6H_5\cdot CH:CH\cdot C\cdot CH_3. \end{array}$$

Da bereits gezeigt worden ist, daß Schwefelammonium auf Ketone erst schwefelnd und dann reduzierend einwirkt, so konnte man zu der Annahme kommen, daß im besonderen Falle des Benzylidenacetons die Wirkung des Schwefelammoniums bei der ersten Phase stehen geblieben sei:

$$C_6H_5CH:CHCOCH_3 \longrightarrow C_6H_5CH:CHCSCH_3.$$

Für diese Annahme spricht eine von Harries[1] vertretene Regel, welche durch zahlreiche Beobachtungen gestützt ist, und nach welcher bei der Reduktion $\alpha \cdot \beta$ ungesättigter Ketone eher die Doppelbindung als die Carbonylgruppe angegriffen wird.

Da also Schwefelammonium nicht im stande ist, die Doppelbindung anzugreifen, und da der Körper bimolekular ist, wäre der neue Körper nach Fromm und Höller als Duplobenzylidenthioaceton (Formel II) anzusehen.

Zu der allerdings weniger wahrscheinlichen Formel I gelangten Fromm und Höller, indem sie die Beobachtungen zu Rate zogen, die Posner[2] bei der Einwirkung von Merkaptanen auf α, β ungesättigte Ketonen in Gegenwart von Salzsäure gemacht hat. Posner fand, daß Benzylmerkaptan und Amylmerkaptan auf Benzylidenaceton derart einwirken, daß drei Merkaptanreste in das Molekül des Ketons eintreten:

$$C_6H_5CH(SR)CH_2C(SR)_2CH_3.$$

Es finden also in diesen Fällen Merkaptolbildung und Addition des Merkaptans an der doppelten Bindung statt. Bei der Einwirkung von Phenylmerkaptan auf

[1] Ann. 330, 212.
[2] Ber. 35, 804 [1902].

Benzylidenaceton konnte Posner nachweisen, daß neben einem Produkt, welches analog dem oben erwähnten drei Merkaptanreste enthält, auch ein weiteres Produkt entsteht, das nur einen Merkaptanrest enthält.

Dies letztere Produkt ist so zu stande gekommen, daß Phenylmerkaptan an die doppelte Bindung angelagert worden ist:

$$C_6H_5 \cdot CH(SC_6H_5) \cdot CH_2 \cdot COCH_3.$$

Man könnte annehmen, daß Schwefelwasserstoff in alkalischer Lösung analog auf Benzylidenaceton einwirkt und sich nur an die Doppelbindung anlagert:

$$C_6H_5 \cdot CH(SH)CH_2COCH_3.$$

Dann müßte man allerdings eine weitere Annahme machen, nämlich die, daß zwei Moleküle dieses primären Produktes in einer tautomeren Form Wasser abspalten könnten.

Fromm und Höller haben ferner gezeigt, daß dieses Duplobenzylidenthioaceton auffällige Additionsreaktionen zeigt. So addiert Duplobenzylidenaceton (= D) verschiedene Säuren. Fromm und Höller erhielten so:

$D + HCl + H_2O$	Smp. 229°
$D + HBr + H_2O$	„ 230°
$D + H_2SO_4 = H_2O$	„ 177°
$D + N_2O_3$	„ 197°

Benzylidenaceton war bisher das einzige ungesättigte Keton, das auf sein Verhalten gegen Schwefelwasserstoff untersucht wurde.

Durch Herrn Professor Dr. Fromm wurde ich veranlaßt, ein weiteres ungesättigtes Keton, das Benzylidenacetophenon, der Einwirkung von Schwefelwasser-

stoff zu unterwerfen und die Eigenschaften der erhaltenen Schwefelkörper zu untersuchen.

Darstellung des Benzylidenacetophenons.

v. Kostanecki und Roßbach[1] haben Benzylidenacetophenon auf folgende Weise erhalten. Eine Mischung von 24 g Acetophenon und 21 g Benzaldehyd wird in 200 g Alkohol gelöst. Dazu gibt man 20 g zehnprozentige Natronlauge und läßt das Gemenge 24 Stunden in der Kälte stehen. Es kristallisieren große durchsichtige Nadeln von gelber Färbung, die nach längerem Stehen matt werden und bei 57—58° schmelzen.

Dieser Körper wurde in größeren Mengen nach der genannten Vorschrift hergestellt und zu den nun folgenden Versuchen verwandt.

[1] Ber. 29, 1492.

I. Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Benzylidenacetophenon bei Gegenwart von Ammoniak.

β-Duplobenzylidenacetophenonmonosulfid.

Schwefelwasserstoff allein wirkt auf eine alkoholische Lösung von Benzylidenacetophenon analog den bisherigen Erfahrungen bei Ketonen nicht ein. Leitet man jedoch in eine alkoholische Lösung von Benzylidenacetophenon, die während eines halben Tages mit Schwefelwasserstoff gesättigt wurde, so lange unter guter Eiskühlung trockenes Ammoniakgas ein, bis die Lösung sehr stark nach diesem Gas riecht, so erhält man einen weißen amorphen Körper. Läßt man das Reaktionsgemisch nun über Nacht in der Kälte stehen, so fällt der Körper fast ganz aus, so daß man eine beinahe quantitative Ausbeute erhält. Aus 30 g Benzylidenacetophenon erhielt man rund 30 g Reaktionsprodukt.

Nach gründlichem Auswaschen des abgesaugten Niederschlags zur Entfernung etwa vorhandenen Sulfhydrats löst man denselben in Chloroform und fällt ihn wieder mit Alkohol.

Der gewonnene Körper ist schwefelhaltig und zeigt den Schmelzpunkt 181°.

Er ist leicht löslich in Chloroform und Benzol, schwer löslich in Äther, Alkohol und Wasser.

Analysen:

1. 0,1067 g Subst. gaben 0,3272 g CO_2 und 0,0601 g H_2O.
2. 0,0875 g Subst. gaben 0,1663 g CO_2 und 0,0500 g H_2O.
3. 0,1070 g Subst. gaben 0,0600 g $BaSO_4$.
4. 0,123 g Subst. gaben 0,0660 g $BaSO_4$.
5. 0,1685 g Subst. gaben 0,0900 g $BaSO_4$.

Für die Formel:

$C_{30}H_{24}SO$.

Berechnet:	Gefunden:		
C = 83,33 %	83,63 %	82,90 %	
H = 5,55 %	6,26 %	6,35 %	
S = 7,40 %	7,35 %	7,68 %	7,32 %
O = 3,72 %			
100,00 %			

Eine Molekulargewichtsbestimmung hat ergeben, daß der Körper bimolekular ist:

1. 0,3035 g Subst. gaben in 10 g Naphtalin 0,55° Gefrierpunktserniedrigung

$$\frac{7 \cdot 0{,}3035}{0{,}55} = 386{,}2$$

2. 0,3035 Subst. gaben in 10 g Naphtalin 0,50° Gefrierpunktserniedrigung

$$\frac{7 \cdot 0{,}3035}{0{,}5} = 426{,}1$$

Berechnetes Molekulargewicht 432.

Wir haben hier die eigentümliche Erscheinung, daß der erhaltene Körper nur halb geschwefelt ist. Analog

dem von Fromm und Höller[1] erhaltenen Duplobenzylidenacetondisulfid hätte man bei der Einwirkung von Schwefelammonium auf Benzylidenacetophenon ein Duplobenzylidenacetophenondisulfid erwarten können.

Daß der neue Körper bimolekular ist, zeigt außer der Analyse und der Molekulargewichtsbestimmung der Umstand, daß der Körper nicht gefärbt ist. Die Erfahrung lehrt nämlich, daß monomolekulare Thioketone gefärbt sind. So berichten Fromm und Baumann[2] vom Thioaceton, daß es ein violettblaues Gas, und vom monomolekularen Thioacetophenon, daß es ein blaues Öl darstelle. Ferner hat Gattermann[3] gezeigt, daß monomolekulare Thioketone, die durch die Einwirkung von Thiophosgen und Aluminiumchlorid auf Phenoläther entstehen, intensiv gefärbt sind.

Ehe Formeln für den neuen Körper aufgestellt werden, mögen zuerst seine Reaktionen, welche in dem folgenden beschrieben sind, besprochen werden.

Behandlung des Thioketons mit Phenylhydrazin.

3 g des Körpers $C_{30}H_{24}SO$ wurden heiß in einem kleinen Kölbchen in Eisessig gelöst und mit 4 g Phenylhydrazin versetzt. Dieses Gemisch kocht man so lange am Rückflußkühler, bis die Schwefelwasserstoffentwicklung, die man mit feuchtem Bleiacetatpapier nachweisen kann, aufgehört hat.

[1] Ber. 40, 2982 [1907].
[2] Ber. 28, 900]1895].
[3] Ber. 28, 2870 [1895].

Nach dem Erkalten der Lösung fällt man mit Wasser, saugt den erhaltenen Niederschlag ab und trocknet ihn. Heiß in Alkohol gelöst kristallisiert der Körper nach dem Erkalten in gelben seideglänzenden Nadeln wieder aus. Seine alkoholische Lösung zeigt eine schöne Fluoreszenz (blau und gelb). Diese Fluoreszenz zeigt der Körper auch in andern Lösungsmitteln. Ausbeute etwa 1 g.

Die qualitative Analyse ergab, daß der Körper schwefelfrei war, was nach dem Entweichen von Schwefelwasserstoff zu erwarten war. Dagegen wurde Stickstoff nachgewiesen.

Sein Schmelzpunkt wurde bei 134° beobachtet.

Analyse:

1. 0,0675 g Subst. gaben 0,2095 g CO_2 und 0,047 g H_2O.
2. 0,1126 g Subst. gaben 9,8 ccm N bei 26° und 742 mm.

Für die Formel:

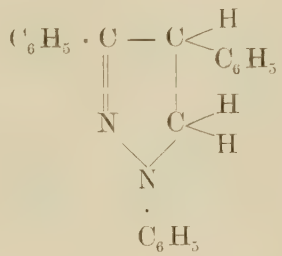
$C_{21}H_{18}N_2$.

Berechnet:	Gefunden:
C = 84,56 %	84,60 %
H = 6,04 %	7,80 %
N = 9,39 %	9,43 %
99,99 %	

Diese Substanz ist mit dem Körper, den Knorr und Laubmann[1] erhalten haben, als sie 1 Molekül Benzylidenacetophenon mit 1 1/2 Molekül Phenylhydrazin

[1] Ber. 21, 1210.

in essigsaurer Lösung eine Stunde lang kochten, identisch. Sie bekamen da einen Körper von der Zusammensetzung $C_{21}H_{18}N_2$, das Triphenylpyrazolin, für das sie folgende Formel:



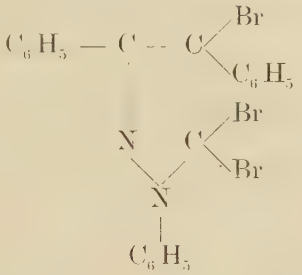
angeben. Bei diesem Triphenylpyrazolin haben Knorr und Laubmann ebenfalls den Schmelzpunkt 134° und die eigenartige Fluoreszenz in den Lösungsmitteln beobachtet.

Zum weiteren Beweis für die Identität des aus dem Thioketon und des aus Benzylidenacetophenon mit Phenylhydrazin gewonnenen Körpers wurde der stickstoffhaltige Körper in Chloroform gelöst und mit einer Bromlösung in Chloroform versetzt. Zuerst ist die Mischung dunkelgrün; bei Überschuß von Bromlösung wird sie rotbraun. Nach Verdunsten des Chloroforms löst man den Rückstand heiß in Alkohol. Es fällt nach dem Erkalten der Lösung ein weißer kristallisierter, bromhaltiger Körper, dessen Schmelzpunkt bei 179° beobachtet wurde.

Knorr und Laubmann[1] haben nun bei der Behandlung ihres Triphenylpyrazolins mit Brom eben-

[1] Ber. 21, 1210.

falls einen bromhaltigen Körper vom Schmelzpunkt 179° erhalten, dem sie die Formel des Tribromids:



zuschreiben.

Da das Monosulfid mit Phenylhydrazin Triphenylpyrazolin liefert, einen Körper, der auch aus Benzylidenacetophenon durch Behandlung mit Phenylhydrazin erhalten wird, so kann man daraus schließen, daß in dem Monosulfid die Konstitution des Benzalacetophenons erhalten geblieben ist, daß also das Benzylidenacetophenon bei der Einwirkung von Schwefelammonium eine tiefgehende Änderung nicht erlitten hat.

Trockene Destillation des β-Duplobenzalacetophenonmonosulfids.

10 g des Monosulfids wurden der trockenen Destillation unterworfen. Dabei ging, nachdem die Masse geschmolzen war, eine dunkelbraun gefärbte Flüssigkeit über, die sich verdickte und allmählich teilweise kristallisierte. Der größere Teil jedoch blieb eine Schmiere, die sich nach der Entfernung des kristallisierten Teils auf keine Weise kristallisieren ließ. Der kristallisierte Körper wurde durch Abpressen auf einen Tonteller gereinigt und getrocknet. Aus Ligroin wurde er umkristallisiert. Die Ausbeute war schlecht; höchstens 0,5 g.

Der aus Ligroin rein erhaltene Körper war schwefelfrei und zeigte den Schmelzpunkt 57° sowie die Kristallform und die Färbung des Benzalacetophenons.

Analyse:

0,1214 g Subst. gaben 0,3836 g CO_2 und 0,0645 g H_2O.

Für die Formel:

$C_{15}H_{12}O$.

Berechnet:	Gefunden:
C = 86,53 %	86,18 %
H = 5,77 %	5,90 %
O = 7,70 %	
100,00 %	

Die trockene Destillation des β-Duplobenzylidenacetophenonmonosulfids zeigte, daß der Körper bei höherer Temperatur sich zersetzte, und daß er zum einen Teil in Benzylidenacetophenon, zum andern in Produkte zerfiel, welche leider nicht rein erhalten werden konnten. Jedenfalls zeigt diese Destillation, daß mindestens die eine Hälfte des Duplobenzalacetophenonmonosulfids aus angelagertem, unverändertem Benzylidenacetophenon besteht.

Reduktion des β-Duplobenzalacetophenonmonosulfids.

Der Versuch, den Körper in alkoholischer Lösung mit Salzsäure und Zinkstaub zu reduzieren, hatte den Erfolg, daß der Körper vollständig zerstört wurde, so daß man ein kristallinisches Endprodukt nicht erhielt.

Dagegen gelang die Reduktion bei Gegenwart von Essigsäure. 10 g des Monosulfids wurden in Eisessig

heiß gelöst, dann eine berechnete Menge Zinkstaub hinzugegeben und einen halben Tag lang am Rückflußkühler erhitzt. Schwefelwasserstoff entwich dabei nicht. Wohl aber schied sich eine beträchtliche Menge Zinksulfid aus, das man durch Abfiltrieren von der heißen Essigsäurelösung trennte. Nach dem Erkalten der Essigsäurelösung fällte man mit Wasser. Man erhielt eine schmierige Masse, die sich jedem Kristallisationsversuch widersetzte.

Schließlich wurde versucht, durch trockene Destillation zu einem Resultat zu kommen. Dabei destillierte ein orangegelbes Öl über, das langsam erstarrte. Eine schwarzbraune Masse blieb im Fraktionnierkolben zurück. Das Öl destillierte ungefähr bei 370—380° über.

Durch Umkristallisieren der erhaltenen Masse aus Alkohol erhielt man einen schön kristallisierten Körper vom Schmelzpunkt 72°. Glänzende orangefarbene Blättchen. Der Körper ist schwefelfrei.

Schneidwind[1] hat auf diese Weise Benzylidenacetophenon reduziert und daraus Benzylacetophenon erhalten, welches genau die Eigenschaften des oben erhaltenen Reduktionsproduktes besitzt und für das er den Schmelzpunkt 72—73° angibt.

Es wurde nun versucht, unser Reduktionsprodukt in das von Schneidewind[1] aus Benzylacetophenon dargestellte Oxim überzuführen.

1 g des Körpers wurde mit einer Lösung von 2 g salzsaurem Hydroxylamin und der entsprechenden Menge Kali in Alkohol, der zur Hälfte mit Wasser verdünnt

[1] Ber. 21, 1325.

war, zwei Tage lang am Rückflußkühler erhitzt. Nach dem Erkalten fällte man mit Wasser, spülte den Niederschlag gründlich mit Wasser aus und kristallisierte aus verdünntem Alkohol um.

Der Körper ist nicht löslich in Wasser, sehr löslich in Alkohol und Äther und kristallisiert in kleinen, dünnen Nadeln, für die man den Schmelzpunkt 87°, wie Schneidwind fand. Eine Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung bestätigt die Identität unseres Körpers mit dem Schneidwindschen Oxim.

Analyse:

0,1326 g Subst. gaben 0,3902 g CO_2 und 0,0837 g H_2O.

Für die Formel:

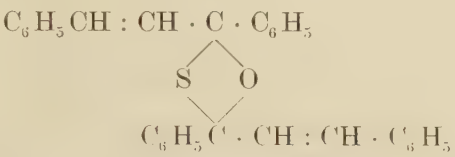
$C_{15}H_{15}NO$.

Berechnet:	Gefunden:
C = 80,00 %	80,26 %
H = 6,66 %	7,01 %
N = 6,22 %	
O = 7,11 %	
100,00 %	

Auch diese Reaktionen zeigen, daß in dem geschwefelten Körper die Struktur des Benzylidenacetophenons unverändert erhalten geblieben ist.

Da unser Schwefelkörper bimolekular ist, da derselbe nur halb geschwefelt ist, und da er endlich in allen Reaktionen zeigt, daß in ihm die unveränderte Struktur des Benzalacetophenons enthalten ist, so dürfte er durch einfache Addition von Benzalacetophenon an

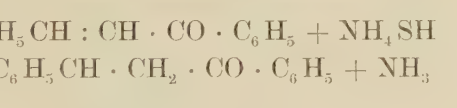
Benzalthioacetophenon entstanden sein und demnach der folgenden Formel:



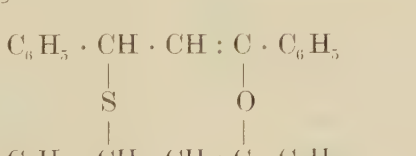
entsprechen.

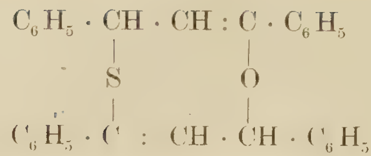
Diese Formel setzt voraus, daß das ungesättigte Keton durch Schwefelammonium an der Carbonylgruppe geschwefelt wird. Diese Formel dürfte aber auch zahlreiche Stereoisomerien voraussetzen lassen, einmal deshalb, weil cis-trans-Isomerie auftreten kann, bezüglich der Symmetrieebene, welche durch den Ring von zwei Kohlenstoffen, Schwefel und Sauerstoff zu legen ist, und dann wegen der doppelten Bindungen, mit denen die beiden Benzylidenreste an den Körper gekettet sind.

Nimmt man jedoch an, daß das Schwefelammonium in erster Phase nicht den Carbonylsauerstoff durch Schwefel ersetzt, sondern daß dasselbe Schwefelwasserstoff an die doppelte Bindung anlagert:



so kann man mit Hilfe von mehreren Bindungsverschiebungen zu folgenden zwei Formeln:

1. 

2. 

kommen, die an sich weniger wahrscheinlich erscheinen, weil erstens Bindungsverschiebungen vor sich gegangen sein müssen, und zweitens, weil sie auch wieder nur mit verschiedenen Bindungsverschiebungen Benzalacetophenon zurückliefern könnten.

Auch diese letzteren Formeln könnten stereomere Fälle zeigen. Der Körper, welcher der oben erwähnten Formel entspricht, möge β-Duplobenzylidenacetophenonmonosulfid genannt werden.

α-Duplobenzylidenacetophenonmonosulfid.

Da man nicht einen bloß halb geschwefelten Körper erwartet hatte, sondern analog dem von Fromm und Höller[1] erhaltenen Duplobenzalacetondisulfid das Duplobenzylidenacetophenondisulfid, so suchte man durch Änderung der Darstellungsmethode das Disulfid zu bekommen. Man leitete nämlich diesmal in die alkoholische Lösung von Benzylidenacetophenon zuerst Ammoniak ein, bis die Lösung gesättigt war. Dazu genügt bei einer Lösung von 30 g Benzylidenacetophenon in 300 g kalten Alkohol 1—1 $^1/_2$ Stunde langes Einleiten. Dann erst leitete man unter starker Abkühlung Schwefelwasserstoff ein.

Man erhält mit diesem Verfahren ebenfalls einen weißen amorphen Körper.

Dieser Körper fällt trotz der Abkühlung mit Eis gerne als schmierige Masse aus. Diese Masse kann

[1] Ber. 40, 2982.

man dadurch zum Erstarren bringen, daß man sie in einem Becherglas mit Äther reibt.

Der Körper ist schwer löslich in Äther und Alkohol, doch nicht so schwer löslich wie das β-Duplobenzalacetophenonmonosulfid, weshalb auch die Ausbeute geringer ist.

Dagegen ist der Körper leicht löslich in Benzol und Chloroform. Man reinigt ihn am besten, indem man ihn in Benzol oder Chloroform löst und mit Alkohol wieder fällt. Trotzdem nun diese Fällung verschiedene Male hintereinander an dem Körper vorgenommen wurde, zeigte er keinen höheren Schmelzpunkt als 96°. Dies war nun um so auffallender, als die Analyse dieselbe Zusammensetzung ergab, wie beim ersten Körper.

Analysen:

1. 0,1072 g Subst. gaben 0,3279 g CO_2 und 0,0558 g H_2O.
2. 0,0615 g Subst. gaben 0,1880 g CO_2 und 0,0330 g H_2O.
1. 0,2159 g Subst. gaben 0,1200 g $BaSO_4$.
2. 0,1985 g Subst. gaben 0,1030 g $BaSO_4$.

Für die Formel:
$C_{30}H_{24}SO$.

Berechnet:		Gefunden:	
C = 83,33 %		83,42 %	83,00 %
H = 5,55 %		5,83 %	6,03 %
S = 7,40 %		7,63 %	7,11 %
O = 3,72 %			
100,00 %			

Man hätte also hier einen dem Duplobenzalacetophenonmonosulfid isomeren Körper. Wenn diese Isomerie als eine Stereoisomerie aufgefaßt werden soll, so müßte das neue Isomere dieselben chemischen Reaktionen zeigen, wie das zuerst beschriebene.

Um dies zu ermitteln, wurde der Körper vom Schmelzpunkt 96° zuerst der Einwirkung von Phenylhydrazin unterworfen. Man kochte 1—2 g des Körpers in essigsaurer Lösung mit der entsprechenden Menge Phenylhydrazin eine Stunde lang am Rückflußkühler. Es machte sich wie bei der Reaktion des β-Duplobenzalacetophenonmonosulfids mit Phenylhydrazin Schwefelwasserstoffentwicklung bemerkbar. Ebenso zeigte der aus der kalten essigsauren Lösung mit Wasser gefällte Körper, nachdem er aus Alkohol umkristallisiert wurde, denselben Schmelzpunkt, den Knorr und Laubmann[1] für das von ihnen aus Benzylidenacetophenon und Phenylhydrazin gewonnene Triphenylpyrazolin angeben.

Auch die Kristallform des Körpers und die eigenartige Fluoreszenz in verschiedenen Lösungsmitteln, sowie die übereinstimmenden Eigenschaften seines Bromderivates und des Tribromderivates des Triphenylpyrazolins beweisen, daß der erhaltene Körper mit dem Triphenylpyrazolin identisch ist.

Reduktion des α-Duplobenzalacetophenonmonosulfids.

Die Reduktion wurde in der gleichen Weise wie beim β-Duploacetophenonmonosulfid nach der Schneidwindschen[2] Angabe mit Zinkstaub und Essigsäure ausgeführt.

[1] Ber. 32, 1209.
[2] Ber. 21, 1325.

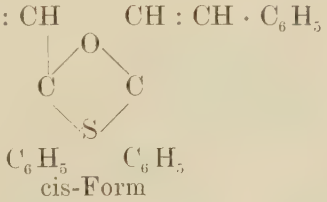
Man erhielt hier wiederum durch trockene Destillation des schmierigen Reaktionsproduktes Benzylacetophenon, das an seinen bereits aufgeführten Eigenschaften erkannt wurde.

Es ist somit kein Zweifel mehr, daß die beiden isomeren Thioketone die gleichen Strukturen zeigen. Sie dürften daher räumlich verschieden sein.

Bei der komplizierten Formel der beiden Duplobenzalacetophenonmonosulfide ist es fraglich, ob die Stereoisomerie von den beiden Doppelbindungen abhängt, mit denen diese zweimal verkettet sind, oder ob die Stereoisomerie eine cis-trans-Isomerie ist, welche sich auf den sauerstoff- und schwefelhaltigen Ring bezieht.

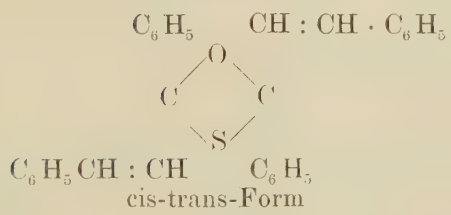
Dieser letztere Fall von Isomerie würde den beiden Formeln:

I.



cis-Form

II.



cis-trans-Form

entsprechen.

Läge die in diesen beiden Formeln ausgedrückte Isomerie vor, so wäre der längst gesuchte erste Fall von Stereoisomerie bei einem unsymmetrisch gebauten

Thioketon gefunden. Dies ist augenscheinlich in der Tat der Fall, und zwar kann man daraus schließen, daß das niedriger schmelzende Duplobenzalacetophenonmonosulfid (Smp. 96°), wie im folgenden gezeigt werden soll, in das höher schmelzende Duplobenzalacetophenonmonosulfid (Smp. 181°) durch Behandlung mit Jod übergeführt werden kann. Baumann und Fromm[1] haben aber gezeigt, daß auf diese Weise die cis-Trithioaldehyde in die cis-trans-Trithioaldehyde übergeführt werden können.

Behandlung des α-Duplobenzalacetophenonmonosulfids mit Jod.

Das α-Duplobenzalacetophenonmonosulfid vom Schmelzpunkt 96° wurde in Chloroform gelöst. Zu dieser Lösung brachte man nun eine Lösung von Jod in Chloroform und ließ dieses Gemisch rasch verdunsten. Dies bewerkstelligte man am besten in einem Trockenschrank, in dem eine Temperatur von 80—90° herrschte.

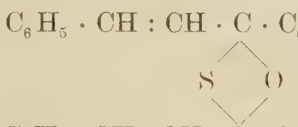
Der trockene Rückstand wurde nun durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Chloroform und Alkohol vollständig von Jod gereinigt. Eine Prüfung ergab die Abwesenheit von Jod. Das Umlagerungsprodukt zeigte den Schmelzpunkt bei 181°, wie das β-Duplobenzalacetophenonmonosulfid.

Ein Mischschmelzpunkt des β-Duplobenzylidenacetophenonmonosulfids mit dem eben erhaltenen Umlagerungsprodukt gab keine Depression des Schmelzpunktes, sondern zeigte wieder 181°. Dies ist ein deutlicher Beweis dafür, daß das labile α-Duplobenzalacetophenonmonosulfid

[1] Ber. 24, 1491 [1891].

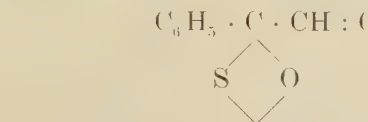
in das stabile β-Duplobenzalacetophenonmonosulfid übergegangen ist.

Von der Annahme ausgehend, daß der labile Körper der cis-cis-Form, der stabile der cis-trans-Form entsprechen müsse, ist dem labilen die folgende Formel:



Smp. 96°

dem stabilen Körper die Formel:



Smp. 181°

zuzuweisen.

Vielleicht ist aber auch die oben gemachte Annahme nicht richtig, und die Formeln sind miteinander zu vertauschen. Die Ergebnisse der Oxydation beider Stoffe könnten vielleicht zu der Annahme letzterer Ansicht drängen.

Einwirkung von Salzsäure auf β-Duplobenzalacetophenonmonosulfid.

Die von Fromm und Höller[1] bei dem Duplozylidenthioaceton beobachteten eigentümlichen Additionsreaktionen gaben dazu Anlaß, zu untersuchen, ob die beiden erhaltenen Duplobenzalacetophenonmonosulfide dieselben Additionsfähigkeiten besitzen.

[1] Ber. 40, 2986 [1907].

Zu diesem Zweck löste man 3 g des β-Duplobenzalacetophenonmonosulfids in Alkohol heiß auf, versetzte die Lösung mit konzentrierter Salzsäure und erhitzte längere Zeit am Rückflußkühler. Nach dem Erkalten fiel der unveränderte Körper wieder aus. Er hatte keinen Chlorgehalt aufzuweisen, behielt jedoch seinen Schmelzpunkt bei.

Das α-Duplobenzalacetophenonmonosulfid wurde derselben Reaktion unterworfen. Diese verlief mit dem Unterschied, daß der Körper unter Schwefelwasserstoffentwicklung zerstört wurde und daß als Endresultat eine gelbliche Schmiere ausfiel.

Eine Behandlung einer Benzollösung dieser beiden Duplobenzalacetophenonmonosulfide mit gasförmiger Salzsäure bei ständiger Eiskühlung hatte dieselben Resultate, wie die Behandlung mit Salzsäure bei höherer Temperatur. Es zeigt sich also, daß die beiden Duplobenzalacetophenonmonosulfide nicht die Additionsfähigkeit besitzen, wie sie das Duplobenzylidenthioaceton aufweist.

Oxydation des β-Duplobenzalacetophenonmonosulfids.

Eine Chloroformlösung des β-Duplobenzalacetophenonmonosulfids wurde mit einer fünfprozentigen Kaliumpermanganatlösung bei Gegenwart von nicht zu viel verdünnter Schwefelsäure versetzt und kräftig durcheinandergeschüttelt, wobei man darauf zu achten hatte, daß keine allzu starke Erwärmung eintrat. In letzterem Falle ist es nützlich, das Gemenge gut abzukühlen. Der Zusatz von Kaliumpermanganatlösung und verdünnter Schwefelsäure wurde so lange wiederholt, bis keine Oxydation

mehr stattfand. Das war daran kenntlich, daß das Kaliumpermanganat nicht mehr entfärbt wurde. Der braune Niederschlag von Braunstein wurde durch Einleiten von schwefliger Säure zur Lösung gebracht.

Man trennte nun die wässerige Lösung von der Chloroformlösung im Scheidetrichter. Erstere wurde gründlich ausgeäthert und die Ätherlösung mit der Chloroformlösung auf dem Wasserbad verdunstet.

Die zurückbleibende Masse behandelte man mit Alkohol, wodurch sie kristallinisch erstarrte. Um Verunreinigungen zu entfernen, kristallisierte man mehrere Male den Körper aus Chloroform und Alkohol um.

Der aus β-Duplobenzalacetophenonmonosulfid erhaltene oxydierte Körper ist noch schwefelhaltig.

Er ist schwer löslich in Alkohol, dagegen leicht in Äther, Benzol und Chloroform.

Der oxydierte Körper kristallisiert in kleinen, weißen Prismen. Sein Schmelzpunkt wurde bei 216° beobachtet.

Analyse:

1. 0,0527 g Subst. gaben 0,1431 g CO_2 und 0,0275 g H_2O.
2. 0,1405 g Subst. gaben 0,3845 g CO_2 und 0,0685 g H_2O.
3. 0,2251 g Subst. gaben 0,6132 g CO_2 und 0,1140 g H_2O.
4. 0,0720 g Subst. gaben 0,0351 g $BaSO_4$.
5. 0,1304 g Subst. gaben 0,0633 g $BaSO_4$.
6. 0,1264 g Subst. gaben 0,0580 g $BaSO_4$.

Für die Formel:

$C_{30}H_{26}SO_4$.

Berechnet:	Gefunden:		
C = 74,68 %	74,05 %	74,64 %	74,29 %
H = 5,39 %	5,79 %	5,45 %	5,62 %
S = 6,63 %	6,68 %	6,65 %	6,30 %
100,00 %			

Das β-Duplobenzalacetophenonmonosulfid hat also drei Sauerstoffatome aufgenommen. Die Analyse erlaubt die Annahme, daß das eine der drei Sauerstoffatome in Gestalt von Wasser aufgenommen worden ist.

Behandlung des oxydierten β-Duplobenzalacetophenonmonosulfids mit Phenylhydrazin.

Der oxydierte Körper wurde in essigsaurer Lösung eine Stunde lang mit Phenylhydrazin am Rückflußkühler gekocht. Dann wurde die erkaltete essigsaure Lösung mit Wasser gefällt und der erhaltene Körper aus Alkohol umkristallisiert.

Seine qualitative Untersuchung ergab, daß der Körper seinen Schwefel nicht verloren hatte, aber dass er auch keinen Stickstoff aufgenommen hatte.

Da der erhaltene Körper wieder den Schmelzpunkt 216° zeigte, war es klar, daß der oxydierte Körper nicht verändert wurde.

Behandlung des oxydierten β-Duplobenzalacetophenonmonosulfids mit Benzoylchlorid und Natronlauge.

Das oxydierte β-Duplobenzalacetophenonmonosulfid wurde mit Benzoylchlorid zusammengebracht und kräftig

geschüttelt. Man fügte dann so lange Natronlauge hinzu, bis der Geruch des Benzoylchlorids verschwunden war. Zuerst entstand eine halbweiche Masse, die allmählich erhärtete und die auf einen Tonteller gestrichen vollständig fest wurde. Nachdem der Körper aus Alkohol umkristallisiert worden war, konnte durch den Schmelzpunkt konstatiert werden, daß der oxydierte Körper nicht angegriffen wurde.

Da der Versuch mit Benzoylchlorid nicht mit Sicherheit beweist, daß keine Hydroxylgruppe vorhanden ist, so wurde noch versucht, ein Acetylprodukt darzustellen.

Versuche zur Darstellung eines Acetylproduktes des oxydierten β-Duplobenzalacetophenonmonosulfids.

Das oxydierte β-Duplobenzalacetophenonmonosulfid wurde in der Kälte mit Essigsäure und gasförmiger Salzsäure behandelt. Es sollte sich bei Anwesenheit einer oder mehrerer Hydroxylgruppen das entsprechende Acetylderivat bilden. Jedoch auch hier blieb der Körper unangegriffen.

Ein anderes Resultat hatte der Versuch mit Essigsäureanhydrid. Das oxydierte β-Duplobenzalacetophenonmonosulfid wurde im Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von wasserfreiem Natriumacetat heiß gelöst und kurze Zeit aufgekocht. Der Erfolg des Versuches war, daß der Körper zerstört wurde.

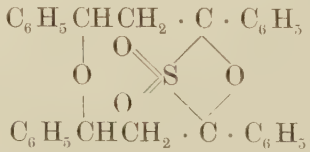
Die kalte Lösung fällte man mit Wasser und neutralisierte mit fester Soda. Man erhielt einen gelbgefärbten Körper, der zuerst ölig war, alsbald aber erstarrte. Der so gewonnene Körper ist schwefelfrei und

zeigt sowohl die Kristallform als auch den Schmelzpunkt des Benzylidenacetophenons, mit welchem er also identisch ist.

Versuch, das oxydierte β-Duplobenzylidenacetophenonmonosulfid zu verseifen.

Das oxydierte β-Duplobenzalacetophenonmonosulfid wurde heiß in Alkohol gelöst und der Lösung festes Natron beigegeben. Man kochte nun längere Zeit am Rückflußkühler. Nach dem Erkalten kristallisierte jedoch kein fester Körper aus, sondern es schied sich eine schmierige Masse ab, die man auf keine Weise kristallisieren konnte.

Der Umstand, daß in unserem Oxydationsprodukt eine Hydroxylgruppe nicht nachzuweisen ist, obwohl wir annehmen müssen, daß das β-Duplobenzalacetophenonmonosulfid nicht nur 2 Atome Sauerstoff, sondern auch 1 Molekül Wasser aufgenommen hat, führt zu der Formel:



Diese Formel würde allerdings dafür sprechen, daß dem stabilen β-Duplobenzalacetophenonmonosulfid die cis-cis-Form zukomme, oder daß derselbe bei der Oxydation umgelagert worden ist.

Oxydation des α-Duplobenzalacetophenonmonosulfids.

Der Körper wurde in Chloroform gelöst und dieser Lösung nach und nach kleine Portionen von Kaliumpermanganatlösung und nicht zu viel verdünnter Schwefelsäure beigegeben.

Diese Mischung muß kräftig geschüttelt werden, wobei man darauf zu achten hat, daß keine allzu große Erwärmung eintritt. In diesem Falle kühlt man das Gemenge ab.

Nachdem kein Kaliumpermanganat mehr entfärbt wurde, wurde der ausgeschiedene Braunstein durch Einleiten von schwefliger Säure aufgelöst.

Die wässerige Lösung und die Chloroformlösung wurden im Scheidetrichter ausgeäthert und die Ätherchloroformlösung auf dem Wasserbad verdunstet. Das erhaltene Produkt wurde wieder in Chloroform gelöst und mit Alkohol gefällt. Diese Kristallisation wurde verschiedene Male wiederholt, um den Körper rein zu erhalten.

Der gewonnene Körper ist schwer löslich in Alkohol, leicht löslich dagegen in Äther, Benzol und Chloroform. Er zeigt eine andere Kristallform als das Oxydationsprodukt des β-Duplobenzalacetophenonmonosulfids, nämlich keine Prismen, sondern Nadeln. Sein Schmelzpunkt wurde bei 198° beobachtet und ging nicht mehr in die Höhe.

Analyse:

0,0820 g Subst. gaben 0,2250 g CO_2 und 0,0400 g H_2O.

1. 0,1188 g Subst. gaben, 0,0564 g $BaSO_4$.

2. 0,2074 g Subst. gaben 0,1013 g $BaSO_4$.

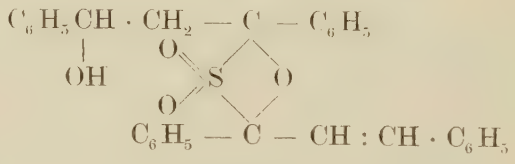
Für die Formel:

$C_{30}H_{26}SO_4$.

Berechnet:	Gefunden:	
C = 74,68 %	74,83 %	
H = 5,39 %	5,42 %	
S = 6,63 %	6,51 %	6,69 %
O = 13,30 %		
100,00 %		

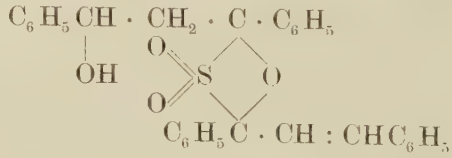
Man hat es hier offenbar wieder mit einem Isomeren des eben beschriebenen Oxydationsprodukts zu tun. Und in der Tat gelingt es, durch Behandlung mit Jod in der bereits beschriebenen Weise den niedriger schmelzenden oxydierten Körper in den höher schmelzenden überzuführen.

Vielleicht läßt sich diese Isomerie erklären, wenn man diesem Oxydationsprodukt die Formel:

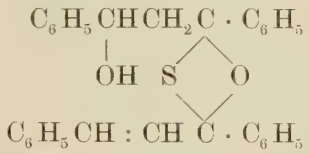


zuweist.

Man könnte nun annehmen, daß trotz der gemachten vergeblichen Versuche, eine Hydroxylgruppe nachzuweisen, dennoch eine solche vorhanden sei; so könnte man dem Oxydationsprodukt des β-Duplobenzalacetophenonmonosulfids folgende Formel:



und dem Oxydationsprodukt des α-Duplobenzalacetophenonmonosulfids die Formel:



zuweisen.

Die Formeln der beiden oben beschriebenen Monosulfide enthalten doppelte Bindungen oder noch die doppelten Bindungen des Ausgangsmaterials. Man hätte vielleicht erwarten sollen, daß diese bei den oben beschriebenen Oxydationen gesprengt würden, und daß die Moleküle durch die Oxydation verkleinert würden. Dies ist jedoch nicht der Fall, wie sich aus dem Verhältnis des Schwefels zum Kohlenstoff aus dem Ergebnis der Analysen ergibt.

So könnte die Frage auftauchen, ob die Formeln nicht der Konstitution der Stoffe entsprechen, also keine doppelten Bindungen enthalten, oder ob die doppelten Bindungen unter den eigenartigen Bedingungen in diesen Sulfiden nicht mehr leicht anzugreifen sind.

Für die Existenz der doppelten Bindungen in den Monosulfiden spricht die mehrfach erwähnte Tatsache, daß aus ihnen unverändertes Benzalacetophenon abgespalten werden kann.

Die folgenden Halogenisierungsversuche wurden unternommen, hauptsächlich um die vermuteten Doppelbindungen nachzuweisen, hatten aber nur teilweise den gewünschten Erfolg.

Bromierungsversuche.

1. Bromdiphenylpropanon.

Das β-Duplobenylidenacetophenonmonosulfid wurde in Chloroform gelöst und mit einer Lösung von einem Überschuß von Brom in Chloroform zusammengebracht. Man fügte nun sofort Alkohol hinzu, um das entstehende Reaktionsprodukt damit zu fällen. Dabei verschwand die rote Farbe der Lösung ziemlich rasch, und die Lösung wurde nach längerem Stehen ganz farblos.

Durch den Alkoholzusatz fiel sehr rasch ein schön kristallisierter weißer Körper aus. Diese Kristalle waren schön glänzende Blättchen. Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol zeigten sie den Schmelzpunkt 110°.

Bei einer Untersuchung auf Brom und Schwefel fand man, daß der Körper wohl Brom aufgenommen hatte, daß aber der Schwefel entfernt wurde. Man vermutete nun, ein Bromderivat des Benzylidenacetophenons vor sich zu haben, was durch eine Brombestimmung bestätigt wurde.

0,1906 g Subst. gaben 0,1247 g AgBr.

Für die Formel:
$C_{15}H_{13}BrO$.

Berechnet:		Gefunden:
C = 62,28 %		
Br = 27,68 %		Br = 27,86 %
H = 4,49 %		
O = 5,54 %		
100,00 %		

Auch der Schmelzpunkt 110° und die Kristallform des erhaltenen Körpers werden von Rupe und Schneider[1] bei einem Körper beobachtet, den sie durch Einleiten von gasförmigem Bromwasserstoff in ein Gemenge von Acetophenon und Benzaldehyd erhalten haben und den sie als Bromdiphenylpropanon oder β-Brom-ω-Benzylacetophenon charakterisieren. Sie erteilen ihm die Formel:

$$C_6H_5 \cdot CBrH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5.$$

Unterwirft man auch das α-Duplobenzalacetophenonmonosulfid dieser Bromierung, so erhält man dasselbe Produkt, wie beim β-Duplobenzalacetophenonmonosulfid. Dies kann man sofort an der charakteristischen Kristallform erkennen. Außerdem ergibt ein Mischschmelzpunkt beider Bromderivate keine Depression, sondern wieder den Schmelzpunkt 110°, was beweist, daß die beiden Körper identisch sind. Die qualitative Analyse ergab, daß auch hier Brom aufgenommen und Schwefel abgegeben wurde.

Auch bei dieser Reaktion sind durch das Brom in Gegenwart von wasserhaltigem Alkohol die Sulfide in Benzylidenacetophenon zurückverwandelt worden, während sich aus dem abgespaltenen Schwefelwasserstoff und dem Brom Bromwasserstoff gebildet hat. Bromwasserstoff liefert aber mit Benzylidenacetophenon das eben erwähnte Bromdiphenylpropanon[2].

Um diese Spaltung zu verhindern, wurde bei den nächsten Versuchen der Alkohol weggelassen. Aber

[1] Ber. 28, 957.
[2] Ber. 28, 957.

auch hier trat sofort Bromwasserstoffentwicklung ein. Das dabei gewonnene Reaktionsprodukt ist zwar brom- und schwefelhaltig, ob dies aber lediglich ein Additionsprodukt oder ein Substitutionsprodukt oder beides darstellt, konnte bisher nicht entschieden werden.

2. Bromierung ohne Zusatz von Alkohol.

Tribrom-Duplobenzylacetophenonmonosulfid.

10 g des β-Benzylidenacetophenonmonosulfids wurden in Chloroform gelöst und hierzu gab man eine Lösung von überschüssigem Brom in Chloroform. Alsbald machte sich eine lebhafte Gasentwicklung bemerkbar, die sich mit Hilfe eines Silbernitrattropfens an einem Glasstab als Bromwasserstoffentwicklung erkennen ließ. Man überließ nun die Lösung sich selbst, bis das Chloroform verdunstet war und eine feste rotgelbe Masse zurückblieb.

Der erhaltene Körper mußte nun zur vollständigen Reinigung mehrere Male aus Chloroform und Alkohol umkristallisiert werden, wodurch die Ausbeute recht beeinträchtigt wurde. Man erhielt einen schwach gelb gefärbten Körper, der sowohl Brom als auch Schwefel aufweist. Sein Schmelzpunkt wurde bei 147° beobachtet. Der Körper ist schwer löslich in Alkohol, leicht löslich in Äther, Chloroform und Benzol.

Analysen:

0,0772 g Subst. gaben 0,1502 g CO_2 und 0,0288 g H_2O.

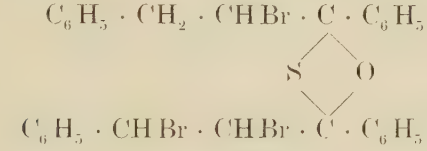
0,1918 g Subst. gaben 0,0630 g $BaSO_4$ und 0,1606 g AgBr.

Für die Formel:

$C_{30}H_{25}SOBr_3$.

Berechnet:		Gefunden:
C =	53,50 %	53,06 %
H =	3,57 %	4,14 %
S =	4,76 %	4,50 %
O =	2,37 %	
Br =	35,70 %	35,63 %
	100,00 %	

Nach der Analyse wären also drei Bromatome in den Körper eingetreten, und zwar müßten dabei die doppelten Bindungen aufgehoben worden sein. Man dürfte also vielleicht folgende Formel:



annehmen.

Man könnte sich den Vorgang der Reaktion vielleicht so vorstellen, daß ein Bromatom substituiert und dann Bromwasserstoff addiert wurde, wobei die beiden doppelten Bindungen aufgehoben wurden.

Das α-Duplobenzalacetophenonmonosulfid wurde derselben Reaktion unterworfen. Man erhielt als Endprodukt ebenfalls einen brom- und schwefelhaltigen Körper mit dem gleichen Schmelzpunkt wie das Reaktionsprodukt des β-Duplobenzalacetophenonmonosulfids. Es besteht kein Zweifel, daß man es hier mit demselben Körper zu tun hat.

Behandlung des Tribromids mit Natronlauge.

Eine kleine Menge des Tribromids wurde mit Natronlauge längere Zeit gekocht. Das Filtrat hiervon gab nach Zusatz von verdünnter Salpetersäure mit Silbernitrat einen gelben Niederschlag von Bromsilber, was ein Beweis dafür ist, daß Brom abgespalten wurde.

Behandelt man eine alkoholische Lösung des Tribromids in der Hitze mit festem Ätznatron, so bildet sich Bromnatrium, das in Alkohol unlöslich ist und deshalb ausfällt. Aus der abfiltrierten alkoholischen Lösung bekommt man, nachdem der Alkohol verdunstet ist, eine schmierige gelbe Masse, die sich nicht kristallisieren läßt.

Eine Prüfung dieser Masse auf Schwefel und Brom ergab, daß beide Elemente entfernt worden waren. Es wurde also durch Natronlauge nicht nur sämtlicher Brom abgespalten, sondern auch der Schwefelkörper zerstört.

Behandlung des Tribromids mit feuchtem Silberoxyd.

Die alkoholische Lösung des Bromkörpers wurde mit feuchtem Silberoxyd versetzt und einmal aufgekocht. Man konnte wohl eine Bromabspaltung konstatieren, da man Bromsilber erhielt. Jedoch aus der alkoholischen Lösung ließ sich kein kristallinischer Körper gewinnen, sondern nur eine schmierige Masse.

Auch bei Gegenwart von Ammoniak bekam man kein anderes Resultat.

Behandlung des β-Duplobenzalacetophenonmonosulfids mit Jod.

Das in Chloroform gelöste β-Duplobenzalacetophenonmonosulfid wurde mit einer Lösung von Jod in Chloroform versetzt. Nach langsamer Verdunstung dieser

Mischung hinterblieb eine braune feste Masse. Es entwickelte sich bei dieser Reaktion kein Gas, wie man analog der oben beschriebenen Bromierung hätte erwarten können.

Der erhaltene Körper mußte nun zur vollständigen Reinigung verschiedene Male aus Alkohol umkristallisiert werden, bis der Schmelzpunkt konstant blieb. Derselbe wurde bei 191° beobachtet.

Jod hatte der Körper nicht aufgenommen, dagegen hatte er, wie die Analyse zeigte, an Sauerstoff zugenommen.

Die Substanz ist kristallinisch und zeigt unter dem Mikroskop lange, spitze Nadeln.

Der Körper ist schwer löslich in Alkohol, dagegen leicht löslich in Äther, Chloroform und Benzol.

Analyse:

0,0742 g Subst. gaben 0,2094 g CO_2 und 0,397 g H_2O.

0,1218 g Subst. gaben 0,0578 g $BaSO_4$.

Für die Formel:

$C_{30}H_{28}SO_3$.

Berechnet:	Gefunden:
C = 76,92 %	76,97 %
H = 5,98 %	5,94 %
S = 6,83 %	6,51 %
O = 10,27 %	
100,00 %	

Eine Prüfung auf Hydroxylgruppen mit Benzoylchlorid und Natronlauge hat die Anwesenheit solcher nicht bestätigt. Man muß wohl annehmen, daß zuerst Jod angelagert und dann hydrolytisch abgespalten wurde.

Behandlung des α-Duplobenzalacetophenonmonosulfids mit Jod.

Es ist oben gezeigt worden, daß das α-Duplobenzalacetophenonmonosulfid durch kurze Behandlung mit Jod in das β-Duplobenzalacetophenonmonosulfid übergeht.

Läßt man das α-Duplobenzylidenacetophenonmonosulfid längere Zeit mit einer Chloroformlösung von überschüssigem Jod stehen, so erhält man denselben jodfreien sauerstoffreicheren Körper $C_{30}H_{28}SO_3$ vom Schmelzpunkt 191° wie aus dem β-Duplobenzalacetophenonmonosulfid.

Analyse:

0,0531 g Subst. gaben 0,1499 g CO_2 und 0,0294 g H_2O.

0,1032 g Subst. gaben 0,0515 g $BaSO_4$.

Für die Formel:
$C_{30}H_{28}SO_3$.

Berechnet:	Gefunden:
C = 76,92 %	76,99 %
H = 5,98 %	6,10 %
S = 6,83 %	6,83 %
O = 10,27 %	
100,00 %	

II. Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Benzylidenacetophenon bei Gegenwart von Salzsäure.

Bimolekulares Benzylidenthioacetophenon.

Bei der Einleitung von Schwefelwasserstoff in die mit Salzsäuregas gesättigte alkoholische Benzylidenacetophenonlösung erhält man ein gänzlich geschwefeltes Produkt, leider in sehr schlechter Ausbeute.

Man löst 30 g Benzylidenacetophenon in kaltem Alkohol und leitet dann trockenes Salzsäuregas ein, bis die Lösung gesättigt ist. Hierauf leitet man mehrere Stunden Schwefelwasserstoff ein, wobei man mit Eis gut kühlen muß. Als Resultat erhält man einen Kristallbrei, der sich sehr schwer umkristallisieren läßt, da die erhaltene Substanz sehr leicht verschmiert. Ein einziges Mal ist es gelungen, durch oftmaliges Umkristallisieren aus Alkohol einen festen kristallinischen Körper zu erhalten, aber in so geringer Ausbeute, daß nur ganz wenige Versuche gemacht werden konnten.

Schwefelgehalt konnte nachgewiesen werden. Eine Prüfung auf Chlor konnte die Abwesenheit desselben feststellen. Der Schmelzpunkt des Körpers wurde bei 191° beobachtet.

Analyse.

0,0878 g Substanz gaben 0,2573 g CO_2 und 0,0442 g H_2O.

0,0715 g Subst. gaben 0,2100 g CO_2 und 0,0362 g H_2O.

0,1046 g Subst. gaben 0,1105 g $BaSO_4$.

Für die Formel:

$C_{30}H_{24}S_2$.

Berechnet:	Gefunden:	
C = 80,35 %	79,95 %	80,01 %
H = 5,35 %	5,88 %	5,60 %
S = 14,30 %	14,48 %	
100,00 %		

Eine Molekulargewichtsbestimmung ergab, daß der Körper bimolekular ist.

0,0977 g Subst. ergaben in 10 g Naphtalin eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,15°

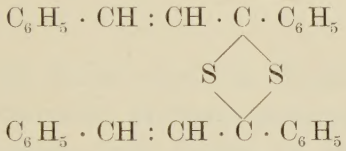
$$\frac{7 \cdot 0{,}0977}{0{,}15} = 455{,}9$$

Berechnetes Molekulargewicht 448.

Behandlung des Duplobenzalacetophenondisulfids mit Phenylhydrazin.

Eine kleine Menge des Schwefelkörpers wurde in Eisessig mit Phenylhydrazin längere Zeit gekocht, wobei Schwefelwasserstoffentwicklung auftrat. Nach Ausfällen des Reaktionsproduktes mit Wasser aus der erkalteten Lösung versuchte man aus möglichst wenig Alkohol den erhaltenen Körper umzukristallisieren. Jedoch war die

Substanzmenge so gering, daß man keinen Niederschlag erhielt. Doch konnte man aus der Fluoreszenz schließen, daß man Triphenylpyrazolin erhalten hatte. Daraus dürfte man schließen, daß die Konstitution des Benzylidenacetophenons erhalten geblieben ist. Man könnte demnach dem Schwefelkörper die Formel:



und die Benennung Duplobenzalacetophenondisulfid zuweisen.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Universität Freiburg (philosoph. Abt.) ausgeführt. An dieser Stelle möchte ich Herrn Professor Dr. E. Fromm für die überaus liebenswürdige Unterstützung während meiner Arbeit meinen wärmsten Dank aussprechen. Auch Herrn Professor Dr. L. Gattermann, meinem hochverehrten Lehrer, danke ich für das mir während meines Studiums in Freiburg entgegengebrachte Wohlwollen aufs herzlichste.

Freiburg im Dezember 1908.

Walther Lambrecht.